Über Amidoalizarine.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Josef Erber,

Assistent an der K. Techn. Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1902.

München 1903.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Über Amidoalizarine.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Josef Erber,

Assistent an der K. Techn. Hochschule zu München.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1902.

AGAD. LUCO BAT. BIBL.

München 1903.
Kgl. Hofbuchdruckerei Kastner & Callwey.

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0080

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. G. Schultz, für seine gütige Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

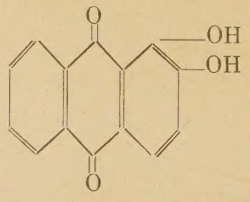
Einleitung.

Durch die Untersuchungen von Gräbe und Liebermann wurde die Konstitution der aus der Krappwurzel erhaltenen Farbstoffe Alizarin und Purpurin als Dioxyanthrachinon resp. Trioxyanthrachinon festgestellt. Nachdem sie mittelst der Baeyerschen Reaktion (der Destillation mit Zinkstaub) aus beiden Farbstoffen denselben Kohlenwasserstoff, das Anthracen, erhalten hatten, versuchten sie umgekehrt, vom Anthracen ausgehend, Alizarin und Purpurin synthetisch herzustellen. Dieses Ziel haben sie nur in Bezug auf das Alizarin erreicht. Denn sie erhielten durch Oxydation des Anthracens das Anthrachinon, dessen Dibromderivat ihnen durch Schmelzen mit Aetzkali Alizarin lieferte. Diese Synthese war technisch allerdings nicht durchführbar. Erst Caro (engl. Patent vom 25. Juni 1869), H. W. Perkin (engl. Patent vom 26. Juni 1869) und Born erwarben sich das Verdienst, ein technisch brauchbares Verfahren zur Darstellung von Alizarin zu erfinden. Dieses besteht darin, dass sie von Sulfosäuren des Anthrachinons ausgingen. Hierauf beruht das heutige Alizarinverfahren. Anthrachinonmonosulfosäure wird bei Gegenwart eines Oxydationsmittels (Kaliumchlorat) unter Druck mit Aetznatron

verschmolzen. Die aus Anthrachinon erhaltenen Disulfosäuren liefern bei dieser Reaktion jedoch nicht das aus der Krappwurzel erhaltene Purpurin, sondern zwei mit demselben isomere Farbstoffe (Anthra- und Flavopurpurin), welche wie das Alizarin in grossem Masstabe hergestellt werden. Das Purpurin ist dann später durch direkte Oxydation des Alizarins von Lalande erhalten worden. (Engl. Pat. Nr. 2841. 1874. Ber. (1874) 7, 1545, (1876) 9, 644.)

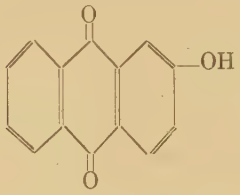
Derartige Erfindungen gaben den Anstoss zu einer grossen Anzahl neuer Synthesen auf dem Gebiete der Oxyanthrachinone. Es bedürfen aber die meist bisher nur in Patenten niedergelegten Resultate der Bearbeitung dieses Gebietes noch vielfach einer wissenschaftlichen Bestätigung. Dass die Farbentechniker sich überhaupt so intensiv mit dem Kapitel der Anthracenfarbstoffe beschäftigt haben, hat seinen Grund darin, dass die Anthrachinonfarbstoffe zu den echtesten organischen Farbstoffen gehören. Die bis jetzt hergestellten meisten Oxyanthrachinonfarbstoffe waren Beizen-Farbstoffe. Neuerdings erst wurden auch auf Wolle direkt in saurem Bade färbende Anthracenfarbstoffe (z. B. Alizarinsaphirol) fabriziert.

Die meisten Oxyanthrachinonfarbstoffe sind Derivate des Alizarins:



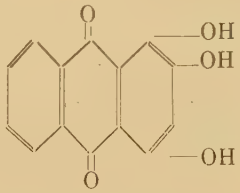
und besitzen demgemäss zwei in Orthostellung befindliche Hydroxylgruppen, wodurch sie die Fähigkeit erhalten, mit Metalloxyden lichtbeständige Lacke — die eigentlichen Farbstoffe — zu bilden.

Denn das Erythrooxyanthrachinon:

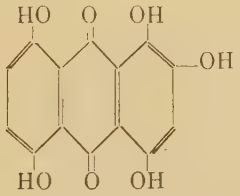


ein Monooxyanthrachinon, färbt nicht.

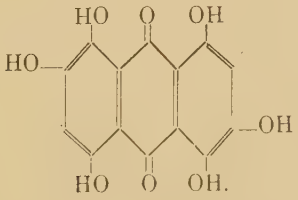
Mit dem Eintritt von neuen Hydroxylgruppen in das Alizarin wird die Farbe der Thonerdelacke stufenweise bläulicher, wenn die neue Hydroxylgruppe an die noch disponible zweite α-Stellung tritt. Dieses beweisen die Thonerdelacke von Purpurin:



(Trioxyanthrachinon), von Alizarincyanin (Pentaoxyanthrachinon):



und von Anthracenblau (Hexaoxyantrachinon):

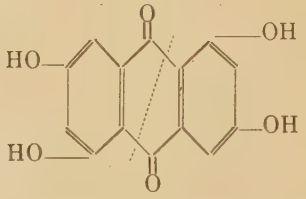


Was die Herstellung der zahlreichen in der Färberei verwendeten Oxyanthrachinonfarbstoffe und deren Derivate anbetrifft, so geben die zahlreichen deutschen Patente hierüber näheren Aufschluss. Während die älteren Anthracenfarbstoffe Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin, Purpurin, Anthragallol, Rufigallussäure, Nitroalizarin und Alizarinblau bereits in der wissenschaftlichen Literatur eingehend beschrieben sind, finden sich über die neuen Farbstoffe dieser Klasse bis auf einige Ausnahmen (Alizarinbordeaux, Alizarincyanin) nur dürftige Angaben. Dagegen existiert eine sehr grosse Patentliteratur, aus welcher im Folgenden die wichtigsten Daten zusammengestellt sein mögen.

1. Farbstoffe aus Benzolabkömmlingen.

Von Kondensationen, die vom einfachen Benzolkern zu Anthracenderivaten führen, seien folgende erwähnt:

1.3.5 Dioxybenzoësäure geht beim Erhitzen für sich oder mit Schwefelsäure in Anthrachryson (1.3.5.7. Tetraoxyanthrachinon):

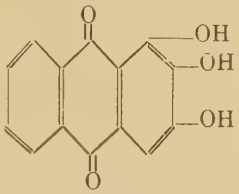


über, (An. 160, 169, Barth und Senhofer). Letzteres stellt ein Ausgangsmaterial dar für höher hydroxylierte Farbstoffe. (D. R. P. 75490.)

Ferner liefert sym. Dioxybenzoësäure mit Gallussäure kondensiert ein Pentaoxyanthrachinon (Ber. 19, 751; D. R. P. 69013), das durch Behandlung

mit Schwefelsäure in wasserlösliche Farbstoffe übergeführt werden kann.

Anthracenbraun oder Anthragallol:



wird erhalten durch Kondensation von Gallussäure (enthält daher immer Rufigallussäure) mit Benzoësäure und Schwefelsäure, oder von Gallussäure mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink.

2. Farbstoffe aus Anthrachinon.

Ueber Alizarin, Purpurin, Anthra- und Flavopurpurin ist schon oben berichtet. Polyoxyanthrachinone werden aus Anthrachinon oder aus Alizarin durch Oxydation erhalten. Als Oxydationsmittel kommt besonders rauchende Schwefelsäure in Betracht, deren Gehalt an SO_3 (70—100%) je nach dem Material variiert wird. Und zwar wird die Reaktion erleichtert, wenn sich im Anthrachinon ein in Ortho-stellung zur Carbonylgruppe befindliches Hydroxyl schon vorfindet oder an jedem Benzolkern mindestens eine OH-Gruppe sitzt (D. R. P. 69482), So erhält man aus Alizarin (1.2), Chinizarin (1.4), Purpurin (1.2.4), Anthra- (1.2.7) und Flavopurpurin (1.2.6) und Anthragallol (1.2.3) leicht Tetraoxyanthrachinone oder Bordeaux.

Bei energischer Einwirkung geht die Oxydation sogar bis zum Penta- und Hexaoxyanthrachinon (D. R. P. Nr. 64418).

Die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure kann man noch unterstützen durch Zusatz von Oxydations-

mitteln wie Braunstein, Bleisuperoxyd oder Arsensäure. In einem späteren Patent (D. R. P. 101 220) wird gezeigt, dass durch stufenweise Oxydation die einzelnen Produkte fixiert werden können. Ausgehend vom Anthrachinon erhält man Anthrarufin neben wenig Chrysazin, dann ein Trioxyanthrachinon (Oxychrysazin); weiter folgt Alizarinbordeaux, und das Endprodukt bildet das Hexaoxyanthrachinon.

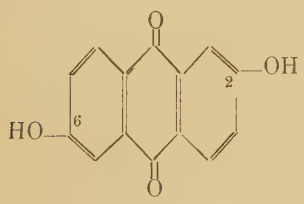
Eine weitere Methode, um Oxyanthrachinone höher zu hydroxylieren, besteht in der Behandlung mit starker Schwefelsäure mit einem grossen Gehalt an SO_3 bei niedriger Temperatur. Darüber berichten die Patente D. R. P. 60 855, 64 418 und 68 114. (Friedländer III S. 198, 205, 220.) Unter gleichen Bedingungen, aber bei Gegenwart von Borsäure, lässt sich die Oxydation auch bei höheren Temperaturen ausführen. Die Borsäure hat hier den Zweck, die vorhandenen oder gebildeten Hydroxylgruppen zu esterifizieren und dadurch vor weiterer Einwirkung der hoch conc. Schwefelsäure „zu schützen". Anthrachryson liefert so glatt Hexaoxyanthrachinon; Nitro- und Amidoanthrachinone gehen dabei in Oxyanthrachinone über (D. R. P. 81 481 und 81 960; Frdl. IV.). Man kann sogar vom Anthrachinon selbst ausgehen und gelangt in I. Phase zu Chinizarin, das leicht Purpurin liefert. Aehnlich verhalten sich auch die Sulfosäuren, bei welchen dann im Laufe der Reaktion die Sulfogruppe abgespalten wird. (2. Zusatz-D. R. P. 81 960. Frdl.). Auch Oxyanthrachinoline z. B. Alizarinblau sind von dieser Reaktion nicht ausgeschlossen.

So leicht sich diese Borsäureester bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure bilden, ebenso leicht werden sie durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren wieder zerlegt. Auch die Schwefelsäure bil-

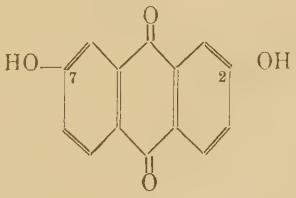
det leicht beim Sulfurieren derartige Ester, so dass man beim Eingiessen einer Sulfosäure in Wasser sehr häufig eine Ausscheidung des Esters erhält, der beim Aufkochen verseift wird. Die freie Säure geht alsdann in Lösung. Die Sulfurierung wird gerade bei dieser Gruppe von Farbstoffen sehr häufig angewandt, wenn der Farbstoff unlöslich, seine Sulfosäure dagegen löslich ist. Dadurch wird aber aus dem Beizenfarbstoff ein saurer, der auch auf ungebeizte Wolle zieht, und dann noch auf der Faser durch Nachchromieren entwickelt oder nuanciert werden kann.

Von bedeutend geringerem Wert sind als Oxydationsmittel für die obengenannten Reaktionen die Ueberchlorsäure und die Ueberschwefelsäure oder ihre Salze. Auch wird in vereinzelten Fällen die oxidierende Wirkung des elektrischen Stromes benützt.

Die jüngsten Patente zur Darstellung von Oxyanthrachinonen sind dem eingangs erläuterten Verfahren der Alizarindarstellung sehr ähnlich. Man verschmilzt die Sulfosäuren mit Aetzkalk, wodurch die Reaktion viel glatter und gemässigter vor sich geht, als bei Anwendung von Aetzalkalien. Aus α- und β-Anthrachinondisulfosäuren werden die entsprechenden (2.6 und 2.7.) Oxyanthrachinonmonosulfosäuren erhalten, die bei längerem Erhitzen Anthraflavinsäure (I) und Isoanthraflavinsäure (II) liefern.



I.



II.

(D. R. P. Nr. 106 505 [Höchst] Frdl. V.)

3. **Derivate des Alizarins.**

Von den Abkömmlingen des Alizarins sind bisher besonders das Nitroalizarin (Alizarinorange) und das Alizarinblau (Alizarinchinolin) eingehender studiert und in wissenschaftlichen Arbeiten beschrieben worden. Jedoch weisen die darüber bekannt gewordenen Publikationen noch manche Lücken auf. Der Zweck dieser Arbeit ist es, einige ergänzende neue Thatsachen den bekannten hinzuzufügen.

a) Nitroalizarine.

Wie verhältnismässig leicht oxydierbar das Alizarin ist, geht aus dem Verhalten zu starker, rauchender Schwefelsäure hervor, und daher erklärt sich auch, dass bei den ersten Nitrierversuchen immer auch Oxydationsvorgänge stattfanden. Lalande (Bull. soc. chim. des Paris 22, 541) erhielt durch Nitrieren von Alizarin immer Nitrooxyalizarin d. i. Nitropurpurin (ebenso Strecker, Ztschr. f. Chemie 1868, 4, 264), bis es Perkin gelang, vom Diacetylalizarin ausgehend, das α-Nitroalizarin zu erhalten (Journ. of the chem. soc. 1876 II. 578; Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1877. 587.) Weitere Arbeiten liegen vor von Schunk und Roemer Ber. 12, 584; R. Brasch Ber. 24, 1611; Rosenstiehl Compt. rend. 1876. 82, 1455; 83, 73. Derselbe: Anal. de chim. et de phys. 1877. 12, 519.

Caro: Engl. Pat. vom 22. III. 1876 Ber. 10, 1760.

Doch ist das Verfahren Perkins im grossen unbrauchbar, denn erstens ist die von ihm verwendete Nitriersäure (sp. G. 1,5 und vollkommen farblos!) schwer zugänglich, zweitens entstehen bei Anwendung von grösseren Mengen leicht Nebenprodukte, weil die Acetylgruppen abgespalten werden, und sich dann Nitropurpurin bilden muss.

Das D. R. P. Nr. 66 811 gibt folgendes Verfahren zur Darstellung des α-Nitroalizarins an. Statt des Acetylalizarins nitriert man das Mono- oder Dibenzoylprodukt des Alizarins oder ein Gemisch beider mit Salpeterschwefelsäure bei niedriger Temperatur (anfangs 5°, gegen Beendigung der Reaktion 20—25°).

Man erhält so Benzoyl-α-Nitroalizarin, das man in heisser Natronlauge löst, worauf man mit Säure das reine, freie α-Nitroalizarin ausfällt. (Das Diacetylprodukt soll unter den gleichen Bedingungen γ-Nitroalizarin liefern.) Aus dem Filtrat kann die Benzoësäure wieder gewonnen werden.

Das D. R. P. 74 431 bringt folgende Verbesserung:

Man kann die Benzoylierung umgehen und einen Ueberschuss von Salpetersäure sparen, wenn man Alizarin in rauchender Schwefelsäure löst und mit der molekularen Menge Salpetersäure nitriert.

Man hat nun versucht, auch Alizarinester anorganischer Säuren zu nitrieren, und es hat sich dabei gezeigt, dass bei Anwendung des Arsensäureesters α-Nitroalizarin entsteht.

Ganz verschieden davon verhält sich der Borsäureester in schwefelsaurer Lösung. Es entsteht hier glatt und quantitativ β-Nitroalizarin (D. R. P. 74 562), während es nicht gelingt, durch Behandlung von Alizarin in einer Lösung von conc. Schwefelsäure mit Salpetersäure oder Nitraten in glatter Weise β-Nitroalizarin darzustellen. Es bildet sich bei diesem Verfahren sogar als Hauptprodukt Nitropurpurin. Die Bildung des Borsäureesters gibt sich sofort zu erkennen durch Auftreten eines Farbenumschlages von bräunlichrot nach violettrot.

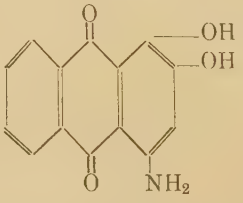
Sowohl der Arsensäure-, wie der Borsäureester werden durch Kochen mit Wasser leicht zerlegt. Diese Nitrierungsmethode ist auch für Anthra- und

Flavopurpurin patentrechtlich geschützt, weil aus den Amidokörpern brauchbare Chinolinderivate erhältlich sind (D. R. P. 70515. Frdl. III).

b) Amidoalizarine.

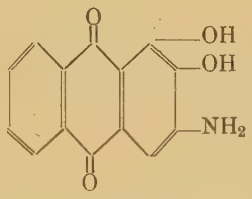
Das Reduktionsprodukt des α-Nitroalizarins wurde zuerst von Perkin beschrieben (Ber. 12, 586; J. 1877, 586) und erhalten durch Reduktion desselben mit Natriumamalgam. Brasch (Ber. 24, 1613) reduzierte nach den Angaben von Schunk und Roemer (Journ. of the chim. soc. 1876. II. 579) mit Schwefelammonium und beschreibt das α-Amidoalizarin als einen Körper, der aus Alkohol in schwarzen Nadeln mit grünem Metallglanz krystallisiert oder in dunkelbraunen Schuppen mit gelblichgrünem Metallglanz aus Eisessig erhalten wird. Im Handel trägt es den Namen „Alizaringranat R" [M] oder „Alizarincardinal" [By].

Das α-Amidoalizarin löst sich in Alkohol und in Alkalien mit karmoisinroter, in conc. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform) ziemlich schwer. Die alkalische Lösung zeigt bei D und E Absorptionsstreifen. Bei der Sublimation hinterlässt es sehr viel Kohle. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Als Konstitutionsformel wird folgende angegeben: .



Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von β-Nitroalizarin erhielten Schunk und Roemer (Ber. 12,

588) das β-Amidoalizarin (1.2.Dioxy-3.Amido-anthrachinon).



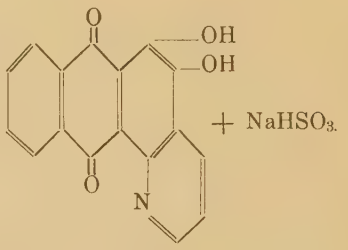
Das Reduktionsprodukt stellt einen roten Körper dar, der nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus kochendem Eisessig über 300° schmilzt.

Die sonst noch üblichen Reduktionsmethoden, wie mittelst Zinnoxydulkali, Zinkstaub in alkalischer Lösung, oder Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung, liefern schlechte Resultate.

Das β-Amidoalizarin sublimiert unter Hinterlassung von viel Kohle in roten Nadeln, die sich in Alkalien mit blauer Farbe lösen. In conc. Schwefelsäure löst es sich tiefgelb, in conc. Salzsäure gelb, mit wenig Wasser wird aus der Lösung gelbes, salzsaures β-Amidoalizarin gefällt, das sich mit mehr Wasser vollständig zersetzt. Die alkalische, blaue Lösung wird bald violett und schliesslich farblos. In Soda und Ammoniak ist es mit braunroter Farbe löslich.

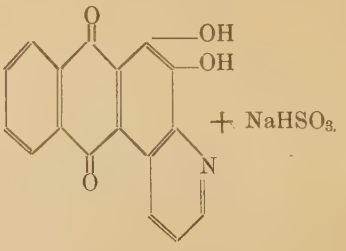
Dieses β-Amidoalizarin wurde auch von Brunner und Chuard (Ber. 18, 445) bei dem Versuche erhalten, ein Alizarinchinolinderivat zu erhalten, das dem Alizarinblau ähnlich werden sollte. Durch Einwirkung mehrwertiger Alkohole, wie Mannit, Erythrit, Glucose und Saccharose (statt des Glycerins) und Schwefelsäure auf β-Nitroalizarin, erhielten sie eine geringe Ausbeute von β-Amidoalizarin.

Die von diesen Forschern modifizierte und in diesem Falle erfolglos gebliebene Skraup'sche Reaktion ist ein in der Technik häufig angewandtes Verfahren, um durch Einwirkung von Glycerin mit Schwefelsäure und einem Oxydationsmittel (meist Nitrobenzol) auf Amidooxyanthrachinone Chinolinderivate zu erhalten, die zu den besten Farbstoffen zählen. Das Alizarinchinolin aus α-Amidoalizarin mit Glycerin und Schwefelsäure erhalten, stellt einen grünen, unlöslichen Farbstoff dar, dessen lösliche Bisulfitverbindung als „Alizaringrün S“ (D. R. P. 67 470) in den Handel kommt.



Alizaringrün S.

Das β-Alizarinchinolin aus β-Amidoalizarin und Glycerin ist der unter dem Namen „Alizarinblau“ im Handel bekannte Farbstoff.



Alizarinblau S.

Für den Wert desselben spricht, dass es durch verschiedene Abänderungen des Patentes versucht wird.

dieses β-Alizarinchinolin zu erhalten. Man kann in der That das Glycerin ersetzen durch Formaldehyd (D. R. P. 68649, Frdl. III.), Acroleïn, Acetaldehyd oder wasserfreie Oxalsäure (D. R. P. 62703); doch können diese Produkte nicht konkurrieren mit der Glycerinkondensation.

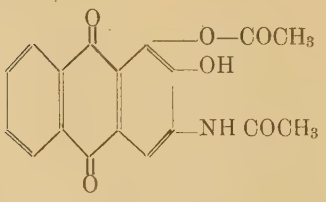
Anschliessend an die 1.2 Dioxyamidoanthrachinone, das α- und β-Amidoalizarin, seien noch einige, meist patentrechtlich geschützte Verfahren erwähnt, um zu Amidokörpern der Polyoxyanthrachinone zu gelangen. D. R. P. Nr. 72204 (Frdl. III.) besagt:

Alizarinbordeaux und Polyoxyanthrachinone gehen durch Einwirkung von Ammoniak sehr leicht in wertvolle, amidierte Farbstoffe über, wobei ein teilweiser Ersatz der Hydroxylgruppen durch Amidogruppen stattfindet, und die noch vorhandenen Hydroxylgruppen beizenfärbend wirken. Beim Erhitzen mit Salzsäure erhält man unter Abspaltung der Amidogruppe die Oxyanthrachinone zurück. Die Farbentöne dieser Amidooxyanthrachinone sind rein und echt, und die Gewinnung der Farbstoffe ist einfach, da ein Stehenlassen oder Erwärmen mit Ammoniak, bis keine Aenderung im Farbentone mehr eintritt, genügt.

Ausserdem gelingt es auch, bei den verschiedenen Oxyanthrachinonen Aminreste einzuführen. Kondensiert können werden: Chinizarin, Purpurin, Anthra- und Flavopurpurin, Anthrachryson, die verschiedenen Bordeaux und Cyanine oder deren Substitutionsprodukte mit einer grossen Anzahl aromatischer Amine (Anilin und seinen Homologen, Naphtylaminen, Phenylen- bez. Toluylendiaminen, Benzidin etc.) D. R. P. 86150 (Frdl. III.). Diese Kondensationsprodukte sind zum Teil direkt Farbstoffe, oder sie werden durch Nitrieren oder Sulfurieren in solche übergeführt.

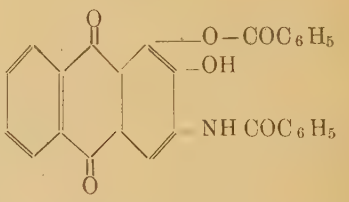
Experimenteller Teil.

Von Derivaten der Dioxyamidoanthrachinone beschreibt H. Roemer (Ber. 18, 1666. 1885.) Körper, welche er durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bezw. Benzoylchlorid auf β-Amidoalizarin erhielt. Die Reaktionsprodukte waren folgende:

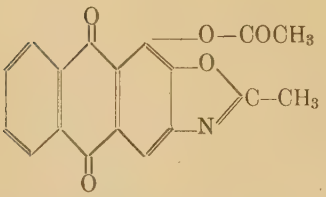


Diacetyl-β-Amidoalizarin

und

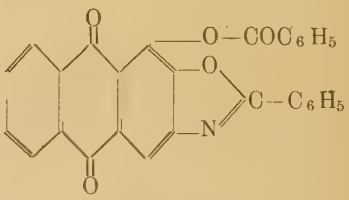


Dibenzoyl-β-Amidoalizarin



Aethenylacetylamidoalizarin

und



Benzenylbenzoylamidoalizarin

Es gelang ihm jedoch nicht, das Dibenzoylprodukt rein zu erhalten und zu analysieren. Die entsprechenden Derivate des α-Amidoalizarins sind

noch nicht beschrieben; daher schien es nicht uninteressant, das Verhalten des isomeren α-Amidoalizarins gegenüber obigen Reagentien zu untersuchen. Es ergab sich denn auch ein ziemlich abweichendes Verhalten bei vergleichenden Reaktionen, das seine Berücksichtigung auf folgenden Seiten finden soll.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Amidoalizarin.

Das α-Amidoalizarin löst sich in Essigsäureanhydrid in der Kälte schwer, beim Erwärmen leichter, mit karmoisinroter Farbe. Kocht man nun α-Amidoalizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, bis die Lösung gelblichbraun geworden ist und eine Probe des Reaktionsproduktes sich in kalter Sodalösung nicht mehr violett färbt, so ist die Acetylierung beendet. Man saugt heiss ab und lässt nun erkalten. Es scheiden sich alsbald kupferrotbraune Blättchen von fast reinem Diacetyl-α-Amidoalizarin aus, dessen Schmelzpunkt bei 245° liegt.

Dieses Diacetylprodukt löst sich am besten in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform und Toluol, aus welch' letzterem es am vorteilhaftesten zu krystallisieren ist. Es ist schwerer löslich in Benzol und Aceton, fast unlöslich in Aether. Wird es mit Alkohol gekocht, so geht es in das isomere bei 205° schmelzende Diacetyl-α-Amidoalizarin über (s. u.). Durch heisse conc. Salzsäure wird es in salzsaures α-Amidoalizarin übergeführt. Von Sodalösung wird es erst beim Kochen, von Natronlauge schon in der Kälte zerlegt, wobei es mit violetter Farbe in Lösung geht. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser wird eine Reihe von Produkten gefällt, die Abstufungen vorstellen vom Diacetylprodukt bis zum Ausgangsmaterial. Versucht man nämlich durch Umkrystal-

lisieren aus Nitrobenzol das Gemisch dieser Körper zu trennen, so erhält man verschiedene Krystallfraktionen, die hellgelbrot bis braun gefärbt sind. Die Produkte sind zwar krystallisiert, haben jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt. Die heller gefärbten Körper färben sich bei 250°—300° dunkel, ohne zu schmelzen. Das dunkelste Produkt schmilzt bei 275°; doch lassen die Resultate von mehreren Elementaranalysen keinen Schluss auf irgend welche Formel zu.

Beim Sublimieren zersetzt sich das Diacetylprodukt vollständig. Es hinterlässt viel Kohle, spaltet Essigsäure ab und liefert ein rotes Sublimat von α-Amidoalizarin. Die Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,3288 gr Substanz lieferten: 0,7714 gr CO_2 und 0,1196 gr H_2O.

II. 0,3540 gr Substanz lieferten: 0,8306 gr CO_2 und 0,1288 gr H_2O.

III. 0,2428 gr Substanz lieferten: 9,6 ccm N (19°, 721 mm).

Berechnet für

$C_{18}H_{13}O_6N$: 63,71 % C; 3,83 % H; 4,13 % N.

Gefunden:

I. 63,98 % C; 4,04 % H

II. 63,65 % C; 4,04 % H

III. — — 4,32 % N.

Das Produkt war einmal aus Toluol umkrystallisiert und mit Benzol nachgewaschen worden.

Mässigt man die Einwirkung des Essigsäureanhydrides in der Weise, dass man das α-Amidoalizarin, mit geschmolzenem Natriumacetat gemischt, der Reaktion des Essigsäureanhydrides auf dem Wasserbade unter häufigem Schütteln unterwirft, bis eben eine Probe mit Sodalösung die vollendete Reaktion anzeigt, so erhält man das oben erwähnte zweite Diacetylprodukt, das schon bei 205° schmilzt.

Es krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Nadeln und ist in den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich als das bei 245° schmelzende Produkt. Dem chemischen Verhalten nach unterscheidet es sich aber nicht von dem ersteren. Durch Sodalösung wird es in der Kälte auch nicht gelöst, wohl aber beim Erwärmen, wodurch die vollständige Acetylierung möglichst einfach festzustellen ist. (Das α-Amidoalizarin wird von Soda in der Kälte schon violett gelöst.) Es unterscheidet sich nur dadurch vom oben beschriebenen Körper (S. P. 245°), dass es aus Alkohol leicht und unzersetzt umkrystallisiert werden kann, und dass es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Diacetylprodukt vom S. P. 245° übergeht.

Elementaranalysen.

I. 0,2106 gr Substanz gaben 0,4918 gr CO_2; 0,0799 gr H_2O.
II. 0,2014 „ „ „ 0,4724 „ CO_2; 0,0708 „ H_2O.
III. 0,1702 „ „ „ 6,8 ccm N (21°, 725 mm).

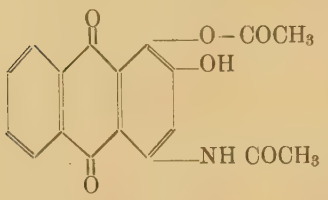
Berechnet für
$C_{18}H_{13}O_6N$: 63,71 % C; 3,83 % H; 4,13 % N.

Gefunden:
I. 63,68 % C; 4,22 % H
II. 63,97 % C; 3,91 % H
III. — — 4,33 % N.

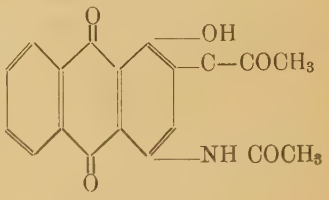
Die Analysenzahlen lassen keinen Zweifel bestehen, dass ein Isomeres vorliegt.

Um festzustellen, welche Konstitution diesen beiden Diacetylprodukten zukommt, wurde Folgendes in Betracht gezogen. Acetyliert können werden entweder beide Hydroxylgruppen oder die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe, oder es können sich die beiden Acetylreste verteilen, so dass je ein Wasserstoffatom einer Hydroxylgruppe und der Amidogruppe ersetzt wird. Der letztere Fall schien der wahrscheinlichere, weil die sauren Eigenschaften

des Ausgangsmaterials nicht ganz unterdrückt sind, der Farbstoffcharakter aber geschwächt ist, so dass folgende Formeln



und



für die Beweisführung angenommen wurden. Liessen sich beide Körper am Stickstoff methylieren, so müsste bei diesen Körpern die Isonitrilreaktion versagen. Der Weg führt hier nicht zum Ziel, weil 1. das α-Amidoalizarin, wie die beiden Acetylprodukte, die Isonitrilreaktion nur sehr schwach zeigen, 2. weil sich die Acetylprodukte beim Behandeln mit Alkalien zersetzen, also eine Methylierung in alkalischer Lösung nicht zulassen. Es wurde nun versucht, eine Methylierung durch Erhitzen mit Jodmethyl im geschlossenen Rohr herbeizuführen, allein der Erfolg war ein negativer.

Nun sollte man annehmen, dass es möglich wäre, mehr als zwei Acetylreste einzuführen. Man gelangt in solchen Fällen zu der höchsten Acetylierungsstufe, wenn man einen Tropfen conc. Schwefelsäure zugibt. Der Erfolg war hier eine beschleunigte Reaktion, allein das Produkt krystallisierte nicht mehr aus. Es musste in Wasser gegossen werden und das bisweilen harzige Produkt aus Toluol oder Eisessig umkrystallisiert werden. Dabei resultierte der bei 245° schmelzende Körper.

Bei den verschiedenen Versuchsabänderungen ergab sich, dass die Acetylierung sich auch unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses an Essigsäureanhydrid in einer Lösung von Benzol, Toluol oder Nitrobenzol ausführen lässt. Mit Eisessig und conc.

Schwefelsäure gekocht, wird jedoch nur eine teilweise Acetylierung erzielt.

Erhitzt man das α-Amidoalizarin mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr, so erhält man nur bei Temperaturen von 130°—145° krystallisierbare Substanzen, und zwar entsteht bei längerem Erhitzen das Diacetylprodukt vom S. P. 245°, bei kürzerer Dauer und niederer Temperatur der isomere, niedriger schmelzende Körper. Mit Eisessig im Bombenrohr auf 180° erhitzt, wird das α-Amidoalizarin nicht acetyliert. Bei einem solchen Versuch war das Rohr erfüllt mit langen, roten Nadeln des Ausgangsmaterials, das durch diese Prozedur nur umkrystallisiert wurde.

Im Gegenteil, beim Erhitzen des Acetylproduktes mit 50% Essigsäure unter Druck (180°) tritt sogar teilweise Abspaltung der Acetylreste ein. Es gelang demnach in keiner Weise, mehr als zwei Acetylgruppen einzulagern.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf α-Amidoalizarin.

Die Benzoylierung nach der Methode von Schotten-Baumann führt in allen ihren Variationen hier zu Misserfolgen. Weder in sodaalkalischer Lösung, noch bei Gegenwart von Natriumacetat gelingt es, Benzoylprodukte des α-Amidoalizarins zu erhalten. Arbeitet man nach dem Verfahren von Roemer, d. h. durch Erwärmen mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so erhält man eine verharzte Masse, aus welcher man im besten Falle nur Benzoësäure isolieren kann. Es schien daher notwendig, einen Ueberschuss an Reagens zu vermeiden und auf das Ausgangsmaterial in gelöster oder verdünnter Form einwirken zu lassen.

Als brauchbare Lösungsmittel haben sich Toluol und ganz besonders Nitrobenzol erwiesen.

Zur Darstellung des Benzoyl-α-Amidoalizarins verfährt man wie folgt:

Man suspendiert das α-Amidoalizarin in soviel Nitrobenzol, dass es sich beim Erwärmen vollständig löst, und lässt in die kochende Lösung, nachdem man die Flamme entfernt hat, durch den aufgesetzten Kühler wenig mehr als zwei Moleküle Benzoylchlorid zufliessen. Sofort beginnt eine stürmische Reaktion unter starker Salzsäureentwicklung. Zur Beendigung derselben erwärmt man unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbad, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, und kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden kann. Beim Erkalten krystallisiert ein Teil des Reaktionsproduktes aus, den Rest kann man durch Zusatz von Alkohol und Aether zur Ausscheidung bringen. Der erhaltene Krystallbrei wird abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgekocht. Einmalige Durchführung dieser Operation genügt, um das Produkt analysenrein zu erhalten. Dasselbe schmilzt über 310° und bildet rotbraune, feine Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung dunkelbraun und gelblich schillernd sind. Sie sind in Alkohol und Aether fast unlöslich und in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Nitrobenzol.

Von kochender Salzsäure wird das Benzoylprodukt nicht zersetzt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit roter Farbe. Von kochender Sodalösung wird es nicht verändert, wohl aber von kochender Natronlauge. Das Benzoylprodukt sublimiert unter teilweiser Zersetzung (Abspaltung von Benzoësäure) in prachtvollen roten, gelblich schillernden Nadeln. Die Elementaranalysen derselben nähern sich zwar den Werten eines Dibenzoylproduktes (C = 72,99%, 72,18%, H = 5,23%, 5,37%), allein die konstant auftretenden Differenzen liessen mit Sicherheit nicht darauf schliessen.

Elementaranalysen des Benzoyl-α-Amidoalizarins.

I. 0,2330 gr Substanz lieferten: 0,6008 gr CO_2 und 0,0802 gr H_2O.

II. 0,2572 gr Substanz lieferten: 0,6604 gr CO_2 und 0,0894 gr H_2O.

III. 0,1856 gr Substanz lieferten: 7,4 ccm N (17°,707 mm).

Berechnet für

$C_{21}H_{13}O_5N$: 70,19 % C; 3,62 % H; 3,90 % N.

Gefunden:

I. 70,32 % C; 3,83 % H

II. 70,03 % C; 3,86 % H

III. — — 4,09 % N.

Die Zahlen stimmen ganz befriedigend für ein Monobenzoylamidoalizarin. —

In dem braungefärbten Filtrat dieses Körpers, bestehend aus Nitrobenzol, Alkohol und Aether, schieden sich nach einigen Tagen hellbraune Nadeln vom Schmelzpunkt 255° ab. Das Produkt ist löslich in Chloroform, Toluol und Nitrobenzol, und zeigt seinem chemischen Verhalten nach keinen Unterschied von dem vorher beschriebenen Körper.

Die Elementaranalysen ergaben Zahlen, die für ein Dibenzoylprodukt stimmen.

I. 0,1432 gr Sbst. gaben 0,3824 gr CO_2 und 0,0500 gr H_2O.

II. 0,1513 „ „ „ 0,4036 „ CO_2 „ 0,0506 „ H_2O.

III. 0,1252 „ „ „ 3,9 ccm N (16°,715 mm).

Berechnet für

$C_{28}H_{17}O_6$ N: 72,57 % C; 3,67 % H; 3,03 % N.

Gefunden:

I. 72,90 % C; 3,87 % H

II. 72,75 % C; 3,71 % H

III. — — 3,42 % N.

Um eine grössere Ausbeute an Dibenzoylprodukt zu erhalten, wurde bei einer zweiten Dar-

stellung verfahren wie oben, aber ein Ueberschuss von Benzoylchlorid angewendet und auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Beim Abnutschen blieb ein roter Körper auf dem Filter, der sich als Ausgangsmaterial erwies. Im Filtrat schied sich ein gelber, krystallisierter Körper aus, unlöslich in Alkohol und Aether, der mit wasserhaltigem Alkohol, oder mit Wasser rotviolett wird, sich trocken aber gut hält. Beim Erwärmen entweicht viel Salzsäure. Es war salzsaures α-Amidoalizarin. Im Filtrat desselben ergab sich nur wenig Dibenzoyl-α-Amidoalizarin. Bei wiederholten Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, dass die Ausbeute nur dann eine gute ist, wenn die Reaktionstemperatur, welche ziemlich hoch liegt, durch vorhergehendes Erwärmen erreicht ist, bevor man Benzoylchlorid zugibt; und zwar entsteht als Hauptprodukt das Monobenzoyl-α-Amidoalizarin. Arbeitet man bei niedrigerer Temperatur, so entsteht immer mehr oder weniger salzsaures α-Amidoalizarin.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf β-Amidoalizarin.

Nachdem die Benzoylierung unter vorerwähnten Bedingungen zu guten Resultaten geführt hatte, wurde diese Methode auch auf das β-Amidoalizarin angewendet, da es Roemer, wie er in seinen Mitteilungen, Ber. 18 1666. [1885], schreibt, nicht gelang, ein reines Dibenzoylprodukt zu erhalten.

Es wurde unter den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie beim α-Amidoalizarin, und es ergaben sich ebenso gute Resultate.

5 gr β-Amidoalizarin werden mit Nitrobenzol kochend in Lösung gebracht und durch den Rückflusskühler wenig mehr als zwei Moleküle (10 gr) Benzoylchlorid zugegeben. Die Lösung färbt sich gelb und

wird klar. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendigt. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen und wird mit Alkohol und Aether aufgeschlämmt. Abgenutscht und mit Aether ausgewaschen, bildet es gelbe, verfilzte Nadeln, die unzersetzt sublimieren, bei 252° schmelzen und beim Reiben in hohem Grade elektrisch werden. Sie lassen sich gut aus Chloroform oder Toluol umkrystallisieren, so dass es nicht nötig ist, zum Nitrobenzol zu greifen, wie beim Dibenzoyl-α-Amidoalizarin.

Durch Kochen mit Sodalösung wird das β-Derivat nicht angegriffen, dagegen wird es mit Natronlauge dunkelviolett, ohne sich zu lösen; mit Salzsäure wird die ursprüngliche gelbe Farbe wieder hergestellt.

Ein so behandeltes Produkt löst sich dann auch in der Kälte in Natronlauge mit blauvioletter Farbe.

In conc. Schwefelsäure löst sich der Körper rot und leicht auf und wird durch Wasser wieder gefällt. Dabei tritt aber eine Veränderung ein. Bei kurzer Einwirkungsdauer, also nicht länger als 5 Minuten, erhält man nach dem Ausfällen mit Wasser einen rein gelben Körper, der bei 275° schmilzt (s. u.), bei längerer Einwirkung steigt der Schmelzpunkt auf 320° (s. u.).

Die Analysen des Benzoylproduktes vom β-Amidoalizarin lassen nun keinen Zweifel, dass nach diesem einfachen Verfahren in guter Ausbeute und rein das Dibenzoylprodukt erhalten wird, während sowohl das α-, wie das β-Amidoalizarin durch Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid verharzt werden.

Elementaranalysen.

I. 0,2562 gr Substanz lieferten: 0,6796 gr CO_2 und 0,0894 gr H_2O.

II. 0,2604 gr Substanz lieferten: 0,6914 gr CO_2 und 0,0923 gr H_2O.

III. 0,2512 gr Substanz lieferten: 7,9 ccm N (18° 711 mm).

Berechnet für
$C_{28}H_{17}O_6N$: 72,57 % C; 3,67 % H; 3,03 % N.

Gefunden:

I.	72,34 % C;	3,87 % H	
II.	72,42 % C;	3,71 % H	
III.	—	—	3,41 % N.

Wie oben erwähnt, erleidet das Dibenzoyl-β-Amidoalizarin durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure eine Zersetzung, die um so weitgehender ist, je länger erstere dauert. Man löst das Dibenzoylprodukt in viel conc. Schwefelsäure, wobei beim Schütteln eine rote, klare Lösung entsteht, die man dann sogleich in viel Wasser giesst. Das ausgefällte Produkt wird abgenutscht, neutral gewaschen, getrocknet und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. In der erkalteten Lösung vervollständigt man die Ausscheidung durch Zusatz von Alkohol und Aether. Nach dem Absaugen und einmaligen Auskochen mit Aether erhält man den Körper in dunkelgelben, verfilzten Nadeln, die glatt bei 275° schmelzen. Dieser Körper wird durch conc. kochende Salzsäure nicht zersetzt. In conc. Schwefelsäure wird er rot gelöst und mit Wasser wieder gelb gefällt. Durch kochende Sodalösung wird er schmutzig blau gefärbt, aber nicht gelöst, mit Säure erscheint die ursprüngliche gelbe Farbe wieder. Natronlauge färbt in der Kälte schon blau.

Der Körper sublimiert in gelben Nadeln, doch unter ziemlicher Zersetzung und Kohleabscheidung. In Alkohol löst er sich bräunlichviolett; in Aether, Benzol und Chloroform ist er schwer löslich, etwas leichter in Toluol, am besten in Nitrobenzol.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2412 gr. Substanz gaben 0,6242 gr CO_2 und 0,0897 gr H_2O.
II. 0,1698 „ „ „ 0,4372 „ CO_2 „ 0,0602 „ H_2O.

Berechnet für

$C_{21}H_{13}O_5N$ 70,19 % C; 3,62 % H.

Gefunden:

I. 70,58 % C; 4,13 % H
II. 70,51 % C; 3,94 % H.

Die Resultate stimmen unter sich gut, doch überschreiten sie die Fehlergrenze um ein Geringes. Es ist aber kaum zu bezweifeln, dass hier ein Monobenzoyl-β-Amidoalizarin vorliegt. Durch die kurze Einwirkung der Schwefelsäure wird also eine Benzoylgruppe abgespalten.

Lässt man dagegen die Schwefelsäure mindestens 1—2 Stunden darauf einwirken, und giesst dann in Wasser, so erhält man ein gelblichbraunes Produkt, das nach den oben angegebenen Reinigungsmethoden bei 320° schmilzt und aus Nitrobenzol in gelblichbraunen Nadeln krystallisiert.

Im Verhalten gegen conc. Salzsäure oder conc. Schwefelsäure ist kein Unterschied im Vergleich zum vorigen Körper zu bemerken. Gegen Sodalösung und Natronlauge ebenso, doch ist die Rückbildung mit Säure eine bedeutend langsamere. Auch beim Sublimieren verhält sich dieser Körper dem vorhergehenden ähnlich, und in der Löslichkeit ist kaum ein Unterschied zu bemerken.

Leider gaben hier die Elementaranalysen keinen Aufschluss für die Formel. Die Werte

I. 71,41 % C; 3,73 % H
II. 71,22 % C; 3,59 % H

liegen in der Mitte zwischen einem Mono- und einem Dibenzoylprodukt.

Diazotierungsversuche mit α-Amidoalizarin.

Es wurde schon einigemale versucht, Amidoalizarin zu diazotieren. Auerbach schreibt in sei-

nem Buch „Das Anthracen", 1880, Seite 152, dass beim Diazotieren und Umkochen des β-Amidoalizarins Purpurin gebildet werde. Caro (Annal. d. Chem. u. Pharm. 201. 353) behauptet, dass gerade das α-Nitroalizarin beim Erwärmen mit Schwefelsäure Purpurin liefert. Da nun beide Angaben sich nicht gut zur Deckung bringen lassen, so hat Brasch die Versuche wiederholt (Ber. 24. 1613.). Nach seinen Angaben gelingt es nicht, α-Amidoalizarin vollständig in die Diazoverbindung überzuführen. Die Bedingungen, unter welchen man diazotieren kann, können ja sehr variiert werden, und das mag auch der Umstand sein, dass es Brasch anscheinend nicht gelang, die reine Diazoverbindung zu fassen; genauere Angaben fehlen. Die Versuche wurden kontrolliert, und es ergab sich, dass sich das α-, wie das β-Amidoalizarin quantitativ diazotieren lassen.

2 gr α-Amidoalizarin wurden in 40 ccm gewöhnlicher conc. Schwefelsäure gelöst, mit Eis gut gekühlt und möglichst langsam unter fleissigem Rühren eine Lösung von 6,9 gr geschmolzenem, reinem Natriumnitrit in 250 ccm Wasser zugetröpfelt. Der Theorie nach wären 19,8 ccm dieser Lösung erforderlich; verbraucht wurden 21,5 ccm.

Die dunkelrote, schwefelsaure Lösung färbte sich während des Diazotierens allmählich bräunlich, und mit der zunehmenden Verdünnung durch die Nitritlösung schied sich das α-Diazoalizarinsulfat in äusserst kleinen, gelbbraunen Kryställchen aus.

Es wurde nun das Reaktionsgemisch, unter Kühlung, mit Alkohol mässig verdünnt und der Niederschlag abgenutscht. Das Produkt ist gelblichbraun und lässt mit freiem Auge schon die glänzenden, nadelförmigen Kryställchen erkennen. Mit viel Alkohol entsteht eine braunviolette Lösung, vermutlich die freie Diazoverbindung, die beim Kochen

orangegelb wird. Auf Zusatz von Natronlauge tritt eine rotviolette Farbe auf. Die mit Wasser oder verdünnten Säuren gekochte Verbindung wird auf Zusatz von Alkalien rein rot gelöst, während beim Erwärmen des α-Diazoalizarinsulfates mit Alkalien sofort unter starker Stickstoffentwicklung eine rein blaue Lösung entsteht.

Beim Sublimieren des Diazoniumsalzes entstehen dunkelrote Nadeln vom Schmelzpunkt 255—257°, die sich in Alkalien rein rot lösen, und tritt der Geruch nach schwefliger Säure auf. Es wurde nun die Diazotierung mit grösseren Mengen von α-Amidoalizarin ausgeführt, und teils mit Nitrit, teils mit gasförmiger, salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) diazotiert. In beiden Fällen wurde das in conc. Schwefelsäure gelöste Produkt in Wasser gegossen, wobei sich ein brauner, flockiger Niederschlag ausschied. Schon beim Stehen über Nacht war eine geringe Zersetzung und Stickstoffentwicklung bemerkbar. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Thontellern getrocknet. Es zeigte sich nun, dass Kochen einer Probe mit verdünnten Säuren eine kräftige Stickstoffentwicklung hervorrief und das Umkochungsprodukt sich mit rein roter Farbe in Alkalien löste. Eine Probe des braunroten Körpers sublimiert, lieferte prächtige, lange, rote Krystallnadeln vom Sm. P. 255°—257°, die alle Reaktionen des Purpurins zeigten.

Mit Alkalien tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Stickstoffentwicklung auf. Der Körper löst sich unter Schäumen vollkommen mit rein blauer Farbe und wird mit Säuren als brauner, flockiger Niederschlag gefällt. Beim Sublimieren desselben zwischen zwei Uhrgläsern erhielt ich rote, spiessige Nadeln vom Sm. P. 280°. Dieselben erwiesen sich als Alizarin.

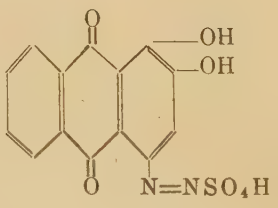
Die Untersuchungen bestätigen also die Angaben von Brasch in Bezug auf das Verhalten des α-Diazoalizarinsulfates beim Umkochen in saurer und alkalischer Lösung.

Analyse des α-Diazoalizarinsulfates.

Das beim quantitativ durchgeführten Diazotierungsversuch erhaltene α-Diazoalizarinsulfat wurde nach dem Auswaschen mit wasserfreiem Aether im Vacuumexsiccator getrocknet und so zur Analyse verwendet.

0,5560 gr Substanz wurden mit Wasser erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Das fast unlösliche Umkochungsprodukt (Purpurin) wurde abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die kochende Lösung mit Chlorbarium gefällt. Es ergaben sich 0,2732 gr $BaSO_4$ entsprechend 6,73% Schwefel.

Berechnet für



ergibt sich ein Gehalt von 8,78% S.

Eine zweite Analyse von frisch dargestellter Substanz ergab in

0,9128 gr Diazoniumsalz
0,4680 gr Ba SO_4 = 7,04% S.

Es liegt zwar zweifellos das Sulfat des α-Diazoalizarins vor, allein es ist nach dieser Darstellungsmethode nicht zu vermeiden, dass eine teilweise Hydrolyse stattfindet. Das Umkochungsprodukt ist, wie oben

erwähnt, Purpurin und absolut frei von Schwefel; es wird durch Behandlung mit Wasser die Schwefelsäure glatt abgespalten. Der Zersetzungspunkt des zur Analyse verwendeten Produktes lag bei 140°; das Diazoniumsalz schmilzt unter starkem Schäumen ziemlich allmählich und färbt sich dunkel.

Diazotierungsversuche mit β-Amidoalizarin.

Verfährt man in gleicher Weise mit dem β-Amidoalizarin, wie oben beschrieben, so nehmen 2 gr Substanz, in 40 ccm conc. gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst, 22 ccm der obigen Nitritlösung auf. Es scheiden sich auch hier durch die Verdünnung gelbliche Kryställchen aus. Gegen Ende der Reaktion verursachte jeder einfallende Topfen Nitritlösung eine rötliche Färbung. Verdünnt man hier mit Alkohol, so wird die Diazoverbindung ziegelrot; beim Trocknen und Liegen an der Luft dunkelt sie nach.

Während nun das α-Diazoalizarinsulfat unter Uebergang in Purpurin sublimiert, verpufft das trockene Pulver der β-Diazoverbindung heftig beim Erwärmen; verhält sich also wie ein echtes Diazoniumsalz der Benzolreihe, obwohl es kein Salz ist (s. u.). Kocht man nun diese frische β-Diazoverbindung mit Alkalien, selbst unter Alkoholzusatz, so entsteht eine rote Lösung, die ganz an eine alkalische Purpurinlösung erinnert, und dieser Umstand scheint Auerbach zur Annahme bestimmt zu haben, dass Purpurin entstünde.

Die alkalische Lösung wurde lange gekocht (ca. 2 Stunden) und dann angesäuert. Der ausfallende braune Niederschlag gab nach dem Trocknen dann beim Sublimieren Alizarin. Ebenso widerstandsfähig erwies sich das β-Diazoalizarin beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren. Die Versuche wurden mit verschiedenen Abänderungen wiederholt.

Giesst man die conc. schwefelsaure Lösung der β-Diazoverbindung in Wasser, so scheidet sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag aus, der bei langem Stehen etwas dunkler wird, aber keine Stickstoffentwicklung wahrnehmen lässt. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag verpufft selbst nach Wochen ebenso heftig, wie kurz nach der Darstellung.

Durch längeres Stehenlassen in schwefelsaurer Lösung oder längeres Aufbewahren in trockenem Zustand wird die Diazoverbindung leichter angreifbar. In Natronlauge löst sie sich erst rotviolett und mit zunehmender Stickstoffentwicklung blau. Die daraus mit Säure erhaltene Fällung liefert beim Sublimieren prächtige Nadeln von Alizarin. Auch beim Umkochen mit Säuren oder mit Alkohol entsteht Alizarin. Anthragallol wurde nicht erhalten, das man entsprechend dem Purpurin hätte erwarten können.

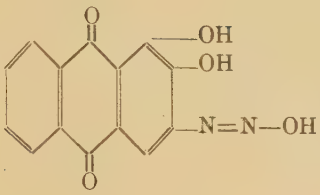
Analyse der β-Diazoverbindung.

Auch hier wurde der Körper zur Analyse verwendet, welcher bei der quantitativ durchgeführten Diazotierung erhalten wurde. Das ziegelrote, trockene Pulver zeigt einen Zersetzungspunkt, der bei 135° liegt. Bei der Prüfung auf Schwefel ergab es sich als vollkommen schwefelfrei; und zwar musste die Substanz mit Salpetersäure vollständig oxydiert werden, da ja beim Erhitzen ein Verpuffen eintritt, also ein Schmelzen mit metallischem Kalium kaum durchführbar ist. Die Oxydation mit Salpetersäure geht leicht und glatt vor sich.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

in 0,1967 gr Substanz
18,3 ccm N (28° und 715 mm),
das entspricht 9,53% N.

Berechnet für



9,86% N.

Der Gehalt an Stickstoff ist etwas zu niedrig, doch ist das leicht erklärlich, da die Substanz am Licht nachdunkelt.

Beide Diazoverbindungen zeigen ähnliches Verhalten, wenn man sie aus ihrer Lösung in conc. Schwefelsäure mit Wasser ausfällt. Die braungelbe, bezw. gelbe Farbe des Diazoalizarinsulfates wird braunviolett resp. rot. Es macht den Eindruck, als ob auch die Salze der Diazoverbindung ebenso leicht zersetzt, d. h. hydrolytisch gespalten werden, wie die Salze des Amidoalizarins.

Befeuchtet man nämlich reines, trockenes α-Diazoalizarinsulfat auf Kongopapier mit etwas Alkohol, so wird dieses kaum blau gefärbt, weil die Diazoverbindung mit wenig Alkohol, ebenso wie salzsaures α-Amidoalizarin nicht hydrolysiert. Befeuchtet man aber mit einem Tropfen Wasser, so wird das Kongopapier stark blau, das Diazoalizarinsulfat unter Abspaltung der Schwefelsäure bräunlich. Uebergiesst man das trockene α-Diazoniumsulfat mit Wasser im Reagensröhrchen und filtriert, so gibt das Filtrat die Schwefelsäurereaktion. Der braune, ungelöste Rückstand stellt aber die freie Diazoverbindung dar, weil erst beim Erwärmen reichlich Stickstoff entwickelt wird, und leicht und glatt Purpurin entsteht. Die α-Diazoverbindung verpufft auch kaum, sondern liefert das rote Purpurinsublimat.

Anders verhält sich das β-Diazoalizarinsulfat; bei diesem wird schon durch Alkohol die Schwefelsäure abgespalten. Die trockene Verbindung verpufft heftig unter vollkommener Zerstörung. Ausserdem ist die frisch dargestellte Verbindung sehr widerstandsfähig gegen Reagentien, erst nach längerem Aufbewahren wird die Diazoverbindung leichter angreifbar.

Kupplungsversuche.

Mit dem α-Diazoalizarinsulfat liessen sich alkalisch keine Kupplungsversuche durchführen, da Alkalien in der Kälte eine stürmische Stickstoffentwicklung hervorriefen. In saurer Lösung konnten keine Kupplungserscheinungen wahrgenommen werden.

Das β-Diazoalizarin ist in alkalischer Lösung beständiger und löst sich klar mit roter Farbe. Versetzt man nun mit alkalischer R-salzlösung (β-Naphtoldisulfosäure R), so scheidet sich ein geringer, dunkel gefärbter Niederschlag aus, den man durch Aussalzen vermehren kann. Die Untersuchung ergab, dass er Stickstoff und Schwefel enthielt, dass also anscheinend eine Kupplung, wenn auch eine sehr unvollständige, gelang. Der entstandene „Farbstoff" ist aber wenig beständig, denn beim Versuche des Ausfärbens, wobei sehr minderwertige Töne erzielt wurden, ist noch eine Stickstoffentwicklung zu beobachten. Dennoch hat die Ausfärbung keine Aehnlichkeit mit Alizarin, so dass die Bildung eines neuen Farbstoffes nicht bezweifelt werden kann.

Diese Diazoverbindungen weichen also wesentlich ab von denjenigen der Benzolreihe. Der Grund dieses eigentümlichen Verhaltens kann erstens liegen in dem Charakter des Anthrachinonmoleküls, zweitens

in den durch die beiden Hydroxylgruppen verstärkten sauren Eigenschaften des Dioxyanthrachinons. Die verschieden leicht stattfindende Hydrolyse der Diazoniumsalze ist dann in der relativen Entfernung der Amido- bezw. Diazogruppen von den Hydroxylen zu suchen. Die Diazogruppen können hier ebenso leicht wie bei anderen Diazoniumsalzen beim Behandeln mit Jodkalium, durch Jod ersetzt werden. Die resultierenden Jodalizarine liefern braune Farbentöne beim Ausfärben auf gebeiztem Zeuge.

Vergleicht man nun die Eigenschaften der Diazoverbindungen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe miteinander, so zeigt sich, dass die Zersetzlichkeit abnimmt mit der zunehmenden Grösse des Moleküls. Beim Naphtalin- und Anthracenkern ist ausserdem eine ziemliche Variation möglich in Bezug auf die relative Entfernung der Diazogruppe von sauren Gruppen. Je grösser diese Entfernung, desto gemässigter ist die Zersetzung der Diazoverbindung. Die Beständigkeit wird erhöht durch Einführung saurer Reste. Da diese Erscheinungen an den Diazoverbindungen der Benzolreihe am eingehendsten untersucht sind, ist es nicht schwer, hier einige Beispiele dafür anzugeben.

Das freie Diazobenzol von Griess (Ann. 137, 58. [1866]) aus Diazobenzolkalium mit Essigsäure erhalten, ist ein Oel, welches sich nur wenige Minuten unzersetzt hält.

Das Bromdiazobenzol lässt sich in Form feiner, gelber Nadeln abscheiden, die weit beständiger sind als das Diazobenzol (Kekulé, Lehrbch. II. S. 733).

Das salpetersaure Diazobenzol ist bekanntlich sehr explosiv.

Das salpetersaure Bromdiazobenzol ist viel beständiger und weniger explosiv als obiges.

Das schwefelsaure Bromdiazobenzol ist so beständig, dass es aus wässeriger Lösung durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels krystallisiert erhalten werden kann.

Das salpetersaure Dibromdiazobenzol kann sogar durch Eindampfen der wässerigen Lösung bei gelinder Wärme in Krystallen erhalten werden.

Zur Vervollständigung folgen noch zwei Beispiele aus der Naphtalinreihe.

Die 1.4 Diazonaphtalinsulfosäure durch Diazotieren der Naphtionsäure erhalten, ist gegen Reibung und Stoss unempfindlich und verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung von sehr voluminöser Kohle (Erdmann Ann. 247, 329).

Die 1.8 Diazonaphtalinsulfosäure verpufft beim Erhitzen nicht, sondern verwandelt sich dabei unter Stickstoffentwicklung in Naphtosulton (Schultz, Ber. 21, 3162; Erdmann Ann. 247, 381).

Das β-Diazoalizarin nähert sich also seinem Verhalten nach mehr den Diazoverbindungen der Naphtalinreihe. Beim α-Diazoalizarin tritt der Charakter einer Diazoniumverbindung aber mehr zurück.

Sulfurierung von α-Amidoalizarin.

Erwärmt man α-Amidoalizarin mit der zehnfachen Menge conc. rauchender Schwefelsäure, deren Gehalt an SO_3 20 –40% beträgt, auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe nach dem Kochen mit Wasser vollkommen auflöst, so ist die Sulfurierung beendigt. Beim Eingiessen in Wasser oder Aufgiessen auf Eis fällt ein rotbrauner, flockiger Niederschlag aus, den man zweckmässig von der überschüssigen Schwefelsäure abfiltriert. Das rot gefärbte Filtrat enthält nicht viel von der Sulfosäure. Der rotbraune Niederschlag geht nun bei richtiger Sulfuration fast vollkommen beim Aufkochen mit Wasser mit karmoisin-

roter Farbe in Lösung und stellt die α-Amidoalizarinsulfosäure dar. Das Verfahren zur Darstellung dieser Sulfosäure ist wegen ihrer hervorragenden Färbekraft patentrechtlich geschützt (D. R. P. 82938), doch fehlen weitere Angaben über Zusammensetzung, Konstitution u. s. w.

Ich habe es vorgezogen, die in Wasser gegossene Schmelze aufzukochen und vom unveränderten α-Amidoalizarin abzufiltrieren. Das saure, klare Filtrat wird mit kohlensaurem Kalk neutralisiert, wobei sich der Sättigungspunkt scharf erkennen lässt an dem Auftreten des blauvioletten Kalksalzes. Man setzt etwas Alkohol zu, um den Gips vollständig zur Abscheidung zu bringen, und nutscht ab. Das karmoisinrote Filtrat wird eingedampft. Es bildet braune Krusten, die sich leicht in Wasser lösen. Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt die Sulfosäure körnig krystallinische Massen dar, die sich unterm Mikroskop als ein Aggregat von warzigen Krystallen zu erkennen geben. In Aether sind sie fast unlöslich.

Die Sulfosäure färbt ungebeizte Baumwolle nicht, wohl aber mercerisierte oder gebeizte Baumwolle. Als saurer Farbstoff zieht sie sowohl auf ungebeizte, als auch auf gebeizte Wolle in sehr licht- und waschechten Tönen.

Die freie α-Amidoalizarinsulfosäure gibt mit Chlorcalciumlösung keine Fällung, weil das Kalksalz in Säuren äusserst leicht löslich ist.. Mit Chlorbarium erhält man einen dunkelvioletten Niederschlag des Bariumsalzes, das kalt fast unlöslich, in Wasser ziemlich löslich ist, und daraus umkrystallisiert werden kann. Von conc. Salzsäure wird es gelbrot gelöst. Das auf gleichem Wege erhaltene Silbersalz ist rotbraun und in heissem Wasser leicht löslich. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Teil wieder aus. In Alkohol ist es schwer löslich. Es bil-

det mikroskopisch kleine Nadeln, die zu Aggregaten verwachsen sind.

Analyse des Bariumsalzes.

Das Bariumsalz wurde einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert und getrocknet.

0,3404 gr des Salzes wurden in conc. Salzsäure gelöst, und zur Zerstörung der organischen Substanz vorsichtig etwas Kaliumchlorat zugesetzt. Der grösste Teil der Säure wird auf dem Wasserbad verdampft, ein paar Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und nach einigem Aufkochen filtriert.

Es ergaben sich 0,0944 gr $BaSO_4$, das entspricht 16,34% Ba.

In ähnlicher Weise wurde auch die Schwefelbestimmung ausgeführt. Die Substanz wurde, wie oben, in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Kaliumchlorat vollständig zersetzt, die Säure auf dem Wasserbad möglichst eingeengt und alsdann die mit Wasser wieder verdünnte Lösung heiss mit Chlorbarium versetzt.

0,3840 gr Substanz gaben 0,2138 gr $BaSO_4$, das entspricht 7,65% Schwefel.

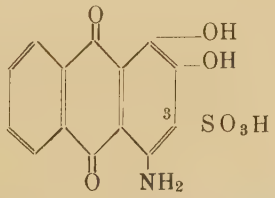
Berechnet für das Bariumsalz einer Amidoalizarinmonosulfosäure von der Formel $(C_{14} H_8 O_7 N S)_2 Ba$ ergibt sich ein Gehalt an Barium von 16,71%, an Schwefel von 7,95%.

Oxydationsversuche mit der α-Amidoalizarinsulfosäure.

Zur Feststellung der Konstitution der Sulfosäure wurde eine Probe derselben mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung oxydiert. Allein dieses Oxydationsmittel erwies sich sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung als zu kräftig. Es wurde daher mit Salpetersäure eine weitere Probe behandelt. Ausser einer starken Stickoxydentwicklung und langsamem Farbenübergang von Rot zu Gelb

machte sich der nicht verkennbare Geruch nach Blausäure bemerkbar, ein Beweis, dass die Amidogruppe zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welchem sie sich befindet, wegoxydiert wurde, d. h. dass Ringspaltung eintrat. Die goldgelbe, stark salpetersaure Lösung wurde auf dem Wasserbad möglichst zur Trockene eingedampft und durch wiederholten Zusatz von Salpetersäure von harzigen Beimengungen befreit. Das Oxydationsprodukt war nicht vollständig zur Trockene zu bringen. Eine kleine Probe desselben erwies sich als stickstofffrei. Es wurde durch Aufkochen mit Kreide gereinigt, und lieferte einen hellgelben, krystallinischen Körper, der unter starkem Schäumen bei 180°—185° schmolz. Der zweite Teil des Oxydationsproduktes wurde zwischen zwei Uhrgläsern langsam sublimiert. Das Sublimationsprodukt bestand aus langen, fast farblosen Nadeln. Das Aussehen, sowie der Schmelzpunkt von 128°—129° liessen keinen Zweifel bestehen, dass hier Phtalsäureanhydrid vorlag, was noch durch die Fluoresceïnschmelze bewiesen wurde.

Im Filtrat des Oxydationsproduktes wurde mit Chlorbarium eine starke Fällung von schwefelsaurem Barium erhalten. Damit ist die Stellung der Sulfogruppe und die Konstitution dieser α-Amidoalizarinmonosulfosäure aufgeklärt und bewiesen. Es war vorauszusehen, dass die Sulfogrupppe in den schon teilweise substituierten Kern eintreten werde, und da hier nur eine Stelle noch frei ist, so kann die Sulfosäure nur folgende Konstitution haben:



1.2 Dioxy-4-amidoanthrachinon-3-sulfosäure.

Bei der Darstellung dieser Sulfosäure in grösseren Mengen fällt es auf, dass die Sulfurierungsschmelze nie vollständig in Lösung gebracht werden kann. Es bleibt stets ein kleiner Teil zurück, den man dem Aussehen nach für unverändertes Ausgangsmaterial halten könnte; allein die Lösung desselben in conc. Schwefelsäure ist nicht rot, sondern bräunlich, ähnlich der Lösung der oben beschriebenen Sulfosäure (in conc. Schwefelsäure). In Wasser ist der Körper nahezu unlöslich und löst sich karmoisinrot in Alkohol und Alkalien. Er ist nach dem Auswaschen und Trocknen stark schwefelhaltig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man eine dunkelbraune Krystallmasse, die beim Sublimieren schweflige Säure abspaltet, nach längerem, wiederholten Eindampfen mit Salpetersäure aber Phtalsäure liefert, so dass es den Anschein erweckt, die Sulfogruppe werde bei der Oxydation abgespalten. Immerhin erfolgt die Bildung dieses Nebenproduktes in so geringen Mengen, dass das D. R. P. keine Erwähnung davon macht, und das Material zu weiteren Untersuchungen nicht ausreichte.

Diazotierungsversuche mit der α-Amidoalizarin-3-sulfosäure.

Das merkwürdige Verhalten des α-Amidoalizarins beim Diazotieren liess es interessant erscheinen, auch die Sulfosäure auf ihre Reaktionen mit salpetriger Säure zu untersuchen.

Das D. R. P. Nr. 97 688, das auf diese Reaktionsprodukte Bezug hat, sichert ein Verfahren, um von Amidoanthrachinonen oder Amidooxyanthrachinonen durch Einwirkung von salpetriger Säure zu den entsprechenden Hydroxylderivaten zu gelangen, und erwähnt auch die Darstellung von Purpurin aus α-Amidoalizarin, sowie von Purpurinsulfosäure aus der hier

eingehend beschriebenen α-Amidoalizarin-3-sulfosäure. Aber gerade die Purpurinsulfosäure ist wegen ihrer geringen Lichtechtheit nur kurz gestreift und eine genauere Untersuchung nicht publiziert, da sie nichts technisch Wertvolles bringt. Es sind auch die Angaben so mangelhafte, dass es erst nach verschiedenen Versuchsabänderungen gelang, übereinstimmende Resultate nach der Patentschrift zu erzielen. Soll die Umwandlung der α-Amidoalizarin-3-sulfosäure in Purpurinsulfosäure über die Diazoverbindung gelingen, so ist unbedingt eine stark saure Lösung erforderlich. Ferner ist ein Ueberschuss von salpetriger Säure zu vermeiden, und höchstens bei Zimmertemperatur die Reaktion durchzuführen. Jeder Versuch, die Reaktion zu beschleunigen oder durch Erwärmen zu unterstützen, führte zu Misserfolgen.

Die freie Diazosäure zu fassen, gelang nicht. Wohl bemerkte ich bei einer Diazotierung mit gasförmiger, salpetriger Säure die Ausscheidung eines gelben Körpers in geringer Menge, aber derselbe ging im Laufe der Reaktion wieder in Lösung. Nach beendigter Reaktion ist die Lösung rein gelb. Es wurde nun untersucht, ob das Diazotierungsprodukt sich kuppeln lässt. Mit alkalischer R-salzlösung (β-Naphtoldisulfosäure R) entstand eine violette Färbung, und auf Zusatz von Essigsäure schied sich ein roter Farbstoff aus. Die Untersuchung ergab aber, dass derselbe stickstoff-frei war, infolge dessen auch keine Azoverbindung vorlag. Der Farbstoff war eben nur das ausgeschiedene Natronsalz der Purpurinsulfosäure, oder Alizarinsulfosäure, wie weiter unten bewiesen wird.

Die so erhaltene Lösung der α-Diazosulfosäure lässt man am besten 1—2 Tage stehen und erwärmt zuletzt auf dem Wasserbade auf 50—60°.

Es macht sich ein starker Geruch nach Blausäure bemerkbar, dessen Verschwinden die beendigte Reaktion anzeigt. Mit Alkali versetzt, gab eine Probe eine rotviolette Lösung. Um die Säure rein zu erhalten, wurde mit einer conc. Lösung von Chlorkalium versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Das Kaliumsalz ist in der Kälte schwer löslich, in heissem Wasser leichter. Das einmal aus Wasser umkrystallisierte Salz wurde getrocknet und analysiert.

Man kann das Salz zerstören mit Salpetersäure und dann glühen, doch ist es wegen des unvermeidlichen Spritzens ratsamer, das Salz in einer kleinen Platinschale sehr langsam zu erwärmen, bis keine roten Dämpfe von Purpurin mehr auftreten, und dann die Temperatur zu steigern, bis der Rückstand rein weiss ist. Deckt man ein Uhrglas darüber, so kann man das Purpurin in prächtigen roten Nadeln erhalten, deren Sm.P. bei 255°—257° gefunden wurde. Nebenbei entweicht auch schweflige Säure. Damit ist aber zugleich der Beweis erbracht, dass das Kaliumsalz der Purpurinsulfosäure wirklich vorlag.

Analyse des Kaliumsalzes der Purpurinsulfosäure.

0,710 gr des Salzes lieferten 0,1624 gr Kaliumsulfat, d. i. 10,29% Kalium.

Berechnet für

$C_{14} H_7 O_8 S K$: 10,47% Ka.

Das gelbe, schwefelsaure Filtrat dieses Kaliumsalzes wurde nun mit Calciumcarbonat möglichst neutralisiert, der Gips abgenutscht und die gelbe Lösung mit Chlorbarium gefällt. Es entstand eine beträchtliche Fällung eines violetten Bariumsalzes, das sich in Mineralsäuren gelb löste, in Essigsäure aber unlöslich war.

In der Erwartung durch Zersetzung mit der berechneten Menge Schwefelsäure die freie Purpurin-

sulfosäure zu erhalten, wurde das Bariumsalz mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt und filtriert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und stellte einen orangegelben Brei dar, der leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether war. In Alkalien löste er sich rotviolett, in Ammoniak oder Sodalösung rot. Mit Chlorkalium entstand nur eine Trübung, die sich erst bei einem grossen Ueberschuss von conc. Chlorkaliumlösung zu einem Niederschlag entwickelte. Purpurinsulfosäure lag also hier nicht vor.

Es wurden nun mit dieser Säure einige Sublimationsversuche angestellt.

Die Säure für sich erhitzt, lieferte kein Sublimat. Die Sublimation des Kalium- und Ammonsalzes ergab Alizarin. Es lag hier also eine Alizarinsulfosäure vor, die sich in beträchtlicher Menge neben der Purpurinsulfosäure bildete. Dieses unerwartete Auftreten von Alizarinsulfosäure und das Verhalten des α-Diazoalizarinsulfates beim Umkochen in alkalischer Lösung veranlasste mich, auch das Gleiche zu versuchen mit der diazotierten α-Amidoalizarin-3-sulfosäure.

Es wurde in schwach schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Kühlung diazotiert, bis ein Tropfen der Lösung Jodkaliumstärkepapier blau färbte. Alsdann wurde das Reaktionsgemisch in Natronlauge gegossen. Es entstand eine blauviolette Lösung, aus welcher sich lebhaft Stickstoff entwickelte. Eine Stunde wurde kalt gerührt und dann durch Erwärmen auf dem Wasserbade die Umkochung beendigt. Sodann wurde mit Schwefelsäure eben neutralisiert, wobei die Lösung zu einem roten Brei erstarrte. Derselbe löste sich in Natronlauge blauviolett, in Sodalösung rot, in Säuren gelb. Die schwach saure Lösung gab mit Chlorkalium nur eine Trübung; durch Zusatz

eines grossen Ueberschusses von conc. Chlorkaliumlösung und etwas Alkohol entsteht eine gelbe, krystallinische Fällung des Kaliumsalzes, das sich aber beim Verdünnen mit Wasser sehr leicht löst.

Der Hauptteil des Natronsalzes wird nun mit Schwefelsäure angesäuert, und mit Alkohol das Glaubersalz gefällt und abfiltriert. Nach dem Eingengen und wiederholten Behandeln mit Alkohol werden alle anorganischen Salze entfernt, und zuletzt hinterbleibt beim Eindampfen eine gelbe, dicke Lösung, in welcher mit Aether ein gelber Niederschlag gefällt wird. Derselbe ist frei von anorganischen Bestandteilen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe, in Ammoniak und Sodalösung rot, in Natronlauge rotviolett. Die Säure zeigt das gleiche Verhalten wie die aus dem „Alizarinrot" (alizarinmonosulfosaurem Natron) dargestellte Alizarinsulfosäure. Es wurde nun durch Aussalzen mit Chlorkalium das Kaliumsalz dargestellt, das sich von dem der Purpurinsulfosäure äusserlich gar nicht unterscheidet, und analysiert.

Analyse des Kaliumsalzes der Alizarinsulfosäure.

0,4792 gr des Salzes im Exsiccator getrocknet, verloren beim Erhitzen im Thermostaten auf 105°

0,0200 gr Wasser = 4,27% H_2O.

Mit Salpetersäure befeuchtet und mit Schwefelsäure abgeraucht, hinterblieben 0.1145 gr Kaliumsulfat = 10,72% Ka.

Berechnet für das Kaliumsalz der Alizarinsulfosäure mit 1 Molekül Krystallwasser, ergeben sich folgende Zahlen:

4,59% Wasser,
10,89% Kalium.

Die Analysen der Salze der Alizarin-, sowie der Purpurinsulfosäure sind hier nicht ausschlag-

gebend, denn die theoretischen Werte differieren nur sehr wenig. Sicheren Aufschluss, welche der beiden Säuren vorliegt, liefert ein Sublimationsversuch. Jede der beiden Säuren spaltet dabei schweflige Säure ab und liefert dann den charakteristischen Bestandteil, Purpurin bezw. Alizarin.

Ebenso führt zum Ziel das Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure oder Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck. Auch durch dieses Verfahren wird die Sulfogruppe abgespalten, und es hinterbleibt Purpurin bezw. Alizarin. —

Die alkalische Umkochung der diazotierten α-Amidoalizarin-3-sulfosäure, sowie die leichte Bildungsweise der Alizarin-3-sulfosäure beim Diazotieren in nahezu neutraler Lösung ist im D. R. P. nicht erwähnt.

Wie eingangs betont, entsteht neben der Purpurinsulfosäure auch die Alizarin-3-sulfosäure, welche beim Aussalzen mit Chlorkalium dem Kaliumsalz der Purpurinsulfosäure beigemischt ist.

Diese Purpurinsulfosäure scheint mit derjenigen identisch zu sein, welche man durch Sulfurieren des Purpurins erhält, und mit jener, durch Oxydation von Alizarinsulfosäure mit Salpetersäure (D. R. P. 84 774) dargestellten.

Die Alizarin-3-sulfosäure zeigt gleiche Reaktionen und Eigenschaften wie diejenige, welche erhalten wird durch Sulfurieren von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure.